

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-111827

(43)Date of publication of application : 22.04.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 8/10

(21)Application number : 04-256805

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK  
STONEHARD ASSOC INC  
WATANABE MASAHIRO

(22)Date of filing : 25.09.1992

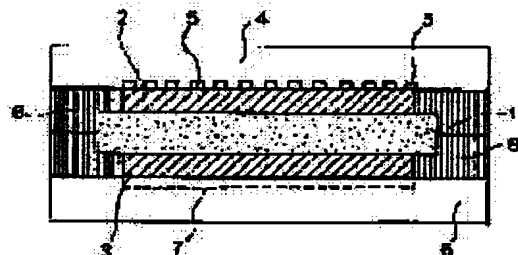
(72)Inventor : STONEHART PAUL  
WATANABE MASAHIRO

## (54) POLYMER SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a polymer solid electrolyte fuel cell of which ion conductivity is improved by lowering the specific resistance of an ion exchange membrane and in which water control can be carried out so as to allow of no- humidification operation.

**CONSTITUTION:** In a solid electrolyte fuel cell comprising a collector 1 for a cathode, a catalytic layer 2 for the cathode, an ion exchange membrane 3, a catalytic layer 4 for an anode, and a collector 5 for the anode which are united, finely granulated silica and/or fibrous silica fiber is added to the catalytic layer 1 for the cathode and the catalytic layer 4 for the anode. Consequently, the specific resistance of the fuel cell is lowered and the ion conductivity is improved and at the same time no-humidification operation can be carried out.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3498321

[Date of registration] 05.12.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The solid polymer electrolyte mold fuel cell which the laminating of the charge collector for cathodes, the catalyst bed for cathodes, ion exchange membrane, the catalyst bed for anodes, and the charge collector for anodes is carried out, and is characterized by the silica and/or the fibrous silica fiber of a very fine particle containing in one of them at least among said ion exchange membrane, the catalyst bed for cathodes, and the catalyst bed for anodes in the solid electrolyte fuel cell with which a oxidizing gas is supplied to said catalyst bed for cathodes, and fuel gas is supplied to said catalyst bed for anodes.

[Claim 2] Said silica fiber is the solid polymer electrolyte mold fuel cell of claim 1 characterized by a size being 6 micrometers or less while the first [ an average of ] grain size of said silica is 0.1 micrometers or less.

[Claim 3] The silica in said ion exchange membrane and/or the content of a silica fiber are the solid polymer electrolyte mold fuel cell of claim 1 characterized by being 0.01 - 50 % of the weight to the weight of an ion exchange membrane.

[Claim 4] The silica of said catalyst bed for cathodes and the catalyst bed for anodes and/or the content of a silica fiber are the solid polymer electrolyte mold fuel cell of claim 1 characterized by being 0.0006 - 31 % of the weight to the weight of a catalyst tub.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to amelioration of the cell engine performance of a solid polymer electrolyte mold fuel cell of having ion exchange membrane.

[0002]

[Description of the Prior Art] A fuel cell transforms chemical energy, such as natural gas, into electrical energy directly by the chemical reaction, and has the big description that generating efficiency is cleanly high compared with other generators (a gas engine, a gas turbine, diesel power plant, etc.).

[0003] Although there are a phosphoric-acid mold, an alkali water-solution mold, a melting carbonate mold, a solid oxide type, a solid polymer electrolyte mold, etc. in the class of fuel cell, since the solid polymer electrolyte mold fuel cell about this invention can take out compact and high current density compared with other fuel cells, it attracts attention as a power source for an electric vehicle and spacecrafts. And the cell engine performance of this solid polymer electrolyte mold fuel cell is greatly governed by the factor shown below.

(1) Ion exchange membrane is that ion conductivity is good. That is, ion conductivity becomes good and can obtain high current density, so that the specific resistance of the ion exchange membrane itself is small. Increasing from this the concentration of the ion exchange group in solid polymer electrolytes, such as fluorination resin, such as hydrocarbon system ion-exchange resin which is the film material of ion exchange membrane, or Nafion (trade name — perfluorocarbon sulfonic acid which U.S. Du Pont developed), as the ion conductivity amelioration approach of ion exchange membrane is proposed. Or the attempt which improves the ion conductivity of ion exchange membrane is also made by machining the film.

(2) Moisture management of ion exchange membrane, an anode, and a cathode be proper. That is, if ion exchange membrane dries, the ion conductivity falls remarkably, the internal resistance of a cell will increase and the cell engine performance will fall. Moreover, when it sees about the moisture condition of an anode and a cathode, the inside of ion exchange membrane is faced to a cathode from an anode, and it is  $H^+$ . It is  $H^+$  that the moisture by the side of an anode runs short, and it is easy to dry in order that ion may accompany a water molecule. Migration of ion is reduced. On the other hand, in a cathode side, if the water generated by electrode reaction becomes superfluous, the inflow of reactant gas will be barred and smooth electrode reaction will be checked. For this reason, in an anode side, it is required to humidify, to dehumidify in a cathode side and to maintain moisture proper. That is, the cell engine performance can be raised from performing moisture management of ion exchange membrane, an anode, and a cathode proper. The approach of humidifying an ion exchange membrane through fiber is proposed by making it an ion exchange membrane on both sides of \*\*\*\*-like fiber as one of the cures against moisture management at sandwich structure from this. Moreover, the approach of humidifying ion exchange membrane indirectly as another cure by humidifying the reactant gas by the side of an anode with a steam is proposed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when the concentration of the ion exchange

group of a solid polymer electrolyte is increased, hydrocarbon system ion exchange resin has the problem that the softness which is the description of a macromolecule is lost, junction of ion exchange membrane, an anode or ion exchange membrane, and a cathode becomes difficult, and manufacture of a fuel cell becomes difficult. Moreover, in the case of fluorination resin, such as Nafion, in order that the film may fluidize, there is a problem [ installation / of many ion exchange groups ] of being difficult, technically.

[0005] Moreover, if thickness of ion exchange membrane is made thin, the mechanical strength of the film itself will become small, and there is a problem of being easy to damage ion exchange membrane. Therefore, current and the ion conductivity of the ion exchange membrane which can be used should not be satisfied, and ion conductivity good ion exchange membrane is demanded. Since thickness becomes thick and only the part which makes it sandwiches on both sides of fiber although the approach of on the other hand making it into the structure which sandwiched \*\*\*\*-like fiber in the cure against moisture management can perform humidification to an ion exchange membrane causes an ion conductivity fall, it cannot become fundamental solution easily. Moreover, since diffusion of the reactant gas in an electrode catalyst bed is also checked while causing the partial pressure fall of reactant gas, since reactant gas is diluted by the steam, the approach of humidifying reactant gas with a steam becomes the factor to which the cell engine performance falls. Furthermore, since it is difficult to fluctuate the amount of the steam followed and humidified for the load to change, the film dries, without the ability supplying moisture enough, or a catalyst bed is wet too much conversely, and there is a problem of reducing the cell engine performance.

[0006] While this invention was made in view of such a situation, can make specific resistance of ion exchange membrane small and being able to improve ion conductivity, it aims at offering the solid polymer electrolyte mold fuel cell which can perform moisture management in which non-humidified operation is possible.

[0007]

[Means for Solving the Problem] If this invention is outlined, this invention will be invention which improves the cell engine performance of a solid polymer electrolyte mold fuel cell, and it will be characterized by the silica and/or the fibrous silica fiber of a very fine particle containing in one of them at least among said ion exchange membrane, the catalyst bed for cathodes, and the catalyst bed for anodes in the solid polymer electrolyte mold fuel cell with which the laminating of the charge collector for cathodes, the catalyst bed for cathodes, ion exchange membrane, the catalyst bed for anodes, and the charge collector for anodes was carried out.

[0008] As this invention persons were shown in Table 1, while, as for the solid polymer electrolyte (Nafion is used) which the silica and/or the silica fiber contained, ion conductivity was improved by specific resistance becoming small, it found out raising water content. And when the silica and/or the fibrous silica fiber of a very fine particle contain in one of them at least based on this among ion exchange membrane, the cathode catalyst bed, and the anode catalyst bed, the cell engine performance of a solid polymer electrolyte mold fuel cell is raised.

table 1 Water content and specific resistance of a solid polymer electrolyte 80 degrees (omegacm) of silica content (%) water content (%) specific resistance C 0.00 2.5 10.5 0.01 20.0 10.0 0.10 28.0 7.4 1.00 31.0 5.5 3.00 - 5.4 10.00 34.0 6.020.00 - 6.8 30.00 - 7.5 50.00 - In 9.8 (note) table 1, although the silica of a very fine particle was used, the result with the same said of a fibrous silica fiber was obtained.

[0009] That is, according to the solid polymer electrolyte mold fuel cell of this invention, in the ion exchange membrane, the silica and/or the fibrous silica fiber of a very fine particle contain. Thereby, since specific resistance of the ion exchange membrane itself can be made small, the ion conductivity of ion exchange membrane is improved and the cell engine performance can be raised. And the cluster structure model of the giant-molecule solid electrolyte which constitutes the film can explain why the ion conductivity of the ion exchange membrane itself is improved by content of said silica and/or a silica fiber. That is, ion exchange group comrades gather, and the ionic conduction device of a solid polymer electrolyte forms about 4nm space, and is connected with the communicating tube this space comrade of whose is about 1nm. And when water exists in said space, it is supposed that migration of ion will take place. On the other hand, a particle,

i.e., the silica of high specific surface area, shows high hygroscopicity. From this, when a silica and/or a silica fiber contain in an ion exchange membrane, the abundance of the water in said space increases and it is thought that the ion conductivity of an ion exchange membrane is improved.

[0010] Moreover, since water capacity which can hold the whole ion exchange membrane when a silica and/or a silica fiber contain can be enlarged, desiccation of ion exchange membrane can be prevented. Furthermore, when a silica fiber contains, the mechanical strength of ion exchange membrane can be enlarged. Since damage on membranous cannot break out easily by this even if it makes thickness of ion exchange membrane thin, ion conductivity is improvable by making thickness thin.

[0011] In this invention, the silica of the very fine particle to contain has the crystal structure of amorphism, and its 0.01 micrometers or less are [ the first / an average of / grain size ] preferably desirable 0.1 micrometers or less. Moreover, as for a silica fiber, it is desirable for a size to be 5 micrometers or less. Because, when a silica and a size 0.1 micrometers or more are a silica fiber 5 micrometers or more, the effectiveness of reducing the specific resistance of ion exchange membrane does not have the first [ an average of ] small practical grain size. Moreover, as a content, it is 0.01 - 50 % of the weight to the weight of a solid polymer electrolyte, and it is desirable that it is 0.1 - 20 % of the weight preferably. Because, as shown in said table 1, the content of the silica contained in a solid polymer electrolyte is no longer accepted for the amelioration effectiveness of specific resistance at 0.01 or less % of the weight or 50 % of the weight or more. Moreover, if a silica and/or a silica fiber, and ion-exchange resin are mixed in the condition of having made it suspending and dissolving in the solvent of hydrophilic properties, such as a methanol, ethanol, isopropanol, and a butanol, respectively when making an ion exchange membrane contain a silica and/or a silica fiber, since the specific resistance of an ion exchange membrane will become small, it is desirable. As this reason, it is presumed by using the solvent of a hydrophilic property that the silica to contain becomes that it is easy to contain where said cluster structure formed by the ion exchange group (hydrophilic property) of a solid polymer electrolyte is approached.

[0012] Moreover, as a solid polymer electrolyte which is the film material of ion exchange membrane, the cation exchange resin of the perfluorocarbon sulfonic acid used for various electrochemistry equipments as ion exchange membrane, Pori Sall John, a perfluoro carboxylic acid, and styrene - vinylbenzene sulfonic acid, a styrene-butadiene system anion exchange resin, etc. can be used. Especially perfluorocarbon sulfonic acid (Nafion) is excellent in chemical resistance and thermal resistance, and suitable.

[0013] Next, content of the silica in a cathode catalyst bed and an anode catalyst bed and/or a silica fiber is explained. According to this invention, the silica and/or the silica fiber contain in the cathode catalyst bed. thereby, the water generated by the electrode reaction in a cathode catalyst bed vaporizes in a gas gaseous phase — since thing prevention can be carried out, when there are few amounts of generation of the water in a cathode, fixed moisture can be held in a fuel cell subsystem like [ at the time of a halt of actuation of a cell, or low loading ]. Moreover, like [ at the time of a heavy load ], when there are many amounts of generation of the water in a cathode, the superfluous moisture of a cathode can carry out the back diffusion of electrons to an anode side (when it is easy to generate desiccation of an anode or ion exchange membrane), and the duty as a source of ion exchange membrane and an anode can be performed. Moreover, when the silica and/or the silica fiber contain in the anode catalyst bed, while preventing desiccation of an anode, the duty which promotes the back diffusion of electrons of the moisture from a cathode side to an anode side can be performed.

[0014] Moreover, the silica contained in a cathode catalyst bed and an anode catalyst bed and/or the silica fiber are the same as what was contained in ion exchange membrane. Moreover, in order to advance electrode reaction smoothly in a catalyst bed, it is desirable to make a catalyst particle (or catalyst which deposited platinum by reduction on the carbon particle front face) / solid polymer electrolyte become the weight ratio of 1 / 9 - 5/5. By the way, since that a silica contains in 0.01 - 50% of the weight of the range to the weight of a solid polymer electrolyte can improve the specific resistance and water content of a catalyst bed as shown in

Table 1, it is desirable to make the silica which corresponds to 0.0006 – 31% of the weight to a catalyst bed contain. Moreover, as for a solid polymer electrolyte, it is desirable to use the same thing as having used for ion exchange membrane. Moreover, if a catalyst particle (or catalyst which deposited platinum by reduction on the carbon particle front face), a giant-molecule solid electrolyte, a silica, and/or a silica fiber are similarly mixed with ion exchange membrane having indicated in the condition of having made it suspending and dissolving in the solvent of hydrophilic properties, such as a methanol, ethanol, isopropanol, and a butanol, respectively when making a catalyst bed contain a silica, since the specific resistance of a catalyst bed will become small, it is desirable.

[0015] Although each effectiveness can raise the cell engine performance with the solid polymer electrolyte mold fuel cell of this invention also when a silica and/or a silica fiber contain in the one of ion exchange membrane, a cathode catalyst bed, and anode catalyst beds as explained above, containing in ion exchange membrane is desirable at least. However, the big description of the solid polymer electrolyte mold fuel cell of this invention is being able to operate by no humidifying while being able to raise the cell engine performance notably, when a silica and/or a silica fiber contain in ion exchange membrane, cathode catalyst beds, and all the anode catalyst beds. That is, by this silica content, if water is generated by the electrode reaction in a cathode catalyst bed, by the cathode catalyst bed, the vaporization to the inside of the reactant gas of generation water will be prevented, and the ion exchange membrane of the redundant water of a cathode catalyst bed and the back diffusion of electrons by the side of an anode catalyst bed will be helped. Thereby, the solid polymer electrolyte fuel cell of this invention can be operated, without the moisture in a fuel cell subsystem needing the humidification from the outside of a fuel cell subsystem, since migration and the back diffusion of electrons are performed by the closed system.

[0016] In addition, as for each content of the silica contained in ion exchange membrane, the catalyst bed for cathodes, and the catalyst bed for anodes, and/or a silica fiber, it is desirable to change within the limits of the content described above from migration of the moisture in a fuel cell subsystem and the balance of the back diffusion of electrons. For example, many silicas and/or silica fibers can be made to be able to contain in the catalyst bed side for anodes which is easy to dry, and the catalyst bed for cathodes by which water is generated can be made to contain a silica and/or a silica fiber fewer. In this case, it is also possible to make the silica and/or silica fiber of a plane of composition of an anode catalyst bed and an ion exchange membrane which were applied to the whole surface at least into the structure embedded by heating sticking-by-pressure processing of a hotpress etc. at the surface layer. It is possible similarly to make it the structure which embedded the silica and/or the silica fiber also in the plane of composition of the catalyst bed for anodes and an anode charge collector, the plane of composition of ion exchange membrane and the catalyst bed for cathodes, and the plane of composition of the catalyst bed for cathodes and cathode current collection many objects.

[0017] While the ion conductivity of the ion exchange membrane itself is improvable like the above according to the solid polymer electrolyte mold fuel cell of this invention, non-humidified operation of a solid polymer electrolyte fuel cell can be enabled.

[0018]

[Function] Since the silica and/or the silica fiber contain, respectively in the ion exchange membrane which constitutes the solid polymer electrolyte mold fuel cell of this invention, the cathode catalyst bed, and the anode catalyst bed, the ion conductivity of a cell is improved and the cell engine performance can be raised. Moreover, when water content becomes high, the moisture generated by the catalyst bed for cathodes is diffused in the catalyst bed side for anodes, and supplies moisture to ion exchange membrane and the catalyst bed for anodes. Thereby, since the moisture in a cell is moved and spread with a closed system, non-humidified operation can be performed.

[0019]

[Example 1] Next, although the desirable example of the solid polymer electrolyte mold fuel cell concerning this invention is indicated, this example does not limit this invention. The ion exchange membrane used for the solid polymer electrolyte mold fuel cell of this invention was

made by the following process.

[0020] First, the isopropyl alcohol dispersion liquid (concentration — 5 g/l) of a silica (trade name — Aerosil 380, the product made from Japanese Aerosil, first [ an average of ] grain size of 0.007 micrometers) equivalent to 5 % of the weight were mixed with the 5-% of the weight isopropanol solution (Aldrich make) of Nafion to said Nafion weight, and it stirred well with the ultrasonic homogenizer. Next, reduced pressure drying was carried out by 60-degreeC, and isopropanol was removed, membranes were formed [ this solution was slushed into the film molding container, and ], and 5 % of the weight of silica content and the ion exchange membrane of 0.1mm of thickness were created. In addition, membrane formation by extrusion molding or screen-stencil is also possible.

[0021] Moreover, the cathode catalyst bed and anode catalyst bed which were used for the solid polymer electrolyte mold fuel cell of this invention were made from the following process. First, the catalyst which deposited platinum by reduction on the surface of the carbon particle, Nafion, and a silica mixed each ethanol solution which becomes the weight ratio of 1:1:0.05, and stirred well with the ultrasonic homogenizer. Next, after carrying out reduced pressure drying of this liquid by 60-degreeC and removing ethanol, a dry matter is crushed and it imprints to the carbon paper of a collector with a filtration replica method, and they are 130-degreeC and 5kg/cm<sup>2</sup>. The hotpress was carried out for 3 seconds and it fabricated in the shape of sheet metal. The used silica is the same as what was used by said ion exchange membrane. To the weight of a catalyst bed, the silica content of the catalyst bed at this time is 2.4 % of the weight, and the cathode catalyst bed and the anode catalyst bed made it the same content.

[0022] And like the above, the created catalyst inter-electrode of two sheets pinched the ion exchange membrane created like the above, and the solid polymer electrolyte fuel cell shown in drawing 1 and drawing 2 was assembled. In drawing 1 and drawing 2, the cathode charge collector with which in 1 a cathode catalyst bed and 3 have an anode catalyst bed, and, as for 4, ion exchange membrane and 2 have the supply path 5 of oxygen, the anode charge collector with which 6 has the supply path 7 of hydrogen, and 8 show the sealant.

[0023] Moreover, as an example of a comparison, except not containing a silica, ion exchange membrane, the cathode catalyst bed, and the anode catalyst bed were produced like the above, and the solid polymer electrolyte fuel cell was assembled like drawing 2. And the comparison test shown below was carried out as the evaluation approach of the cell engine performance of the solid polymer electrolyte fuel cell of this invention, and the conventional solid polymer electrolyte fuel cell.

(1) It operated by no humidifying and the solid polymer electrolyte mold fuel cell of this invention measured specific resistance. On the other hand, the solid polymer electrolyte mold fuel cell created as an example of a comparison measured specific resistance about the case of not humidifying, when it humidified to hydrogen gas. The actuation conditions of a cell are as follows and show a comparison result to drawing 3.

[0024]

Reactant gas — Hydrogen (anode side), oxygen (cathode side)

Cel operating temperature — 80-degreeC humidification temperature — 80-degreeC (when it humidifies)

Cel operating pressure — The solid polymer electrolyte mold fuel cell of this invention is smaller than specific resistance when the solid polymer electrolyte mold fuel cell of the example of a comparison humidifies the specific resistance in spite of no humidifying, and it was shown that ion conductivity is good so that clearly from the result of atmospheric pressure drawing 3.

Moreover, specific resistance when the solid polymer electrolyte mold fuel cell of the example of a comparison-less humidifies showed the clearly high value.

[0025] This also showed that, as for the solid polymer electrolyte mold fuel cell of this invention, no humidifying had the cell engine performance more than an EQC compared with the time of the solid polymer electrolyte mold fuel cell of the example of a comparison humidifying.

(2) Moreover, said both solid polymer electrolyte mold fuel cell is current density 350 mA/cm<sup>2</sup> under the conditions of not humidifying. The result of having compared the battery life at the time of operating is shown drawing 4.



[0026] The solid polymer electrolyte fuel cell of this invention is understood that the cell engine performance is clearly high compared with the solid polymer electrolyte fuel cell of the example of a comparison so that clearly from the result of drawing 4 . Moreover, the solid polymer electrolyte fuel cell of this invention was maintaining the cell engine performance stabilized also after 500 hours in spite of non-humidified operation. From the above result, it was able to check that non-humidified operation was possible for the solid polymer electrolyte fuel cell of this invention.

[0027]

[Example 2] The ion exchange membrane which made the silica staple fiber of 3 micrometers of sizes contain 5% of the weight to the weight of said Nafion was formed by the same membrane formation approach as an example 1, and the solid polymer electrolyte mold fuel cell was made. In addition, it considered as the same configuration as the solid polymer electrolyte mold fuel cell of an example 1 except ion exchange membrane. And the specific resistance in non-humidified operation or humidification operation was measured about this solid polymer electrolyte mold fuel cell. Consequently, the specific resistance in non-humidified operation was set to 7-ohmcm, and also when a silica fiber was made to contain, it obtained the same result as an example 1. Moreover, the specific resistance in humidification operation was able to be set to 5.5-ohmcm, and was able to obtain still smaller specific resistance.

[0028]

[Effect of the Invention] Since good moisture management can be performed according to the solid polymer electrolyte fuel cell concerning this invention when the silica and/or the fibrous silica fiber of a very fine particle contain in one of them at least among ion exchange membrane, the catalyst bed for cathodes, and the catalyst bed for anodes as explained above, cell internal resistance can be made small and high performance-ization of a cell can be attained.

[0029] When the silica and/or the fibrous silica fiber of a very fine particle contain in ion exchange membrane, the catalyst beds for cathodes, and all the catalyst beds for anodes, it can operate by no humidifying.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-111827

(43) 公開日 平成6年(1994)4月22日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

F I

H01M 4/86

B

8/10

8821-4K

審査請求 未請求 請求項の数4 (全7頁)

(21) 出願番号 特願平4-256805

(22) 出願日 平成4年(1992)9月25日

(71) 出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(71) 出願人 391016716

ストーンハルト・アソシエーツ・インコーポ  
レーテッド

STONEHART ASSOCIATE  
S INCORPORATED

アメリカ合衆国 06443 コネチカット州、  
マジソン、コテッジ・ロード17、ピー・オ  
ー・ボックス1220

(74) 代理人 弁理士 松浦 憲三

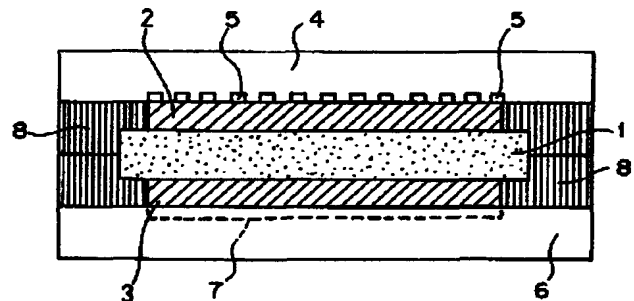
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【目的】 イオン交換膜の比抵抗を小さくしてイオン伝導性を改良することができると共に、無加湿運転が可能な水分管理のできる高分子固体電解質型燃料電池を提供する。

【構成】 カソード用集電体1、カソード用触媒層2、イオン交換膜3、アノード用触媒層4、及びアノード用集電体5が積層して一体化された固体電解質燃料電池に於いて、イオン交換膜3、カソード用触媒層1、及びアノード用触媒層に微細粒子のシリカ及び／又は繊維状のシリカファイバーが含有されている。これにより、電池の比抵抗を小さくしてイオン伝導性を改良すると共に、無加湿の運転ができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カソード用集電体、カソード用触媒層、イオン交換膜、アノード用触媒層、及びアノード用集電体が積層され、前記カソード用触媒層に酸化性ガスが、前記アノード用触媒層に燃料ガスが供給される固体電解質燃料電池に於いて、

前記イオン交換膜、カソード用触媒層、及びアノード用触媒層のうち少なくともその1つに微細粒子のシリカ及び／又は繊維状のシリカファイバーが含有されていることを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 前記シリカは平均一次粒度が0.1  $\mu$ m以下であると共に、前記シリカファイバーは太さが6  $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項1の高分子固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 前記イオン交換膜中のシリカ及び／又はシリカファイバーの含有率はイオン交換膜の重量に対して0.01～50重量%であることを特徴とする請求項1の高分子固体電解質型燃料電池。

【請求項4】 前記カソード用触媒層、及びアノード用触媒層のシリカ及び／又はシリカファイバーの含有率は触媒層の重量に対して0.0006～31重量%であることを特徴とする請求項1の高分子固体電解質型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、イオン交換膜を有する高分子固体電解質型燃料電池の電池性能の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】燃料電池は天然ガス等の化学エネルギーを化学反応によって直接に電気エネルギーに変換するもので、他の発電機（ガスエンジン、ガスタービン、ディーゼルエンジン等）に比べてクリーン且つ発電効率が高いという大きな特徴を有している。

【0003】燃料電池の種類にはリン酸型、アルカリ水溶液型、熔融炭酸塩型、固体電解質型、高分子固体電解質型等があるが、本発明に関する高分子固体電解質型燃料電池は他の燃料電池と比べてコンパクトで高い電流密度を取り出せることから、電気自動車、宇宙船用の電源として注目されている。そして、この高分子固体電解質型燃料電池の電池性能は以下に示す要因により大きく支配される。

(1) イオン交換膜はイオン伝導性が良いこと。即ち、イオン交換膜自体の比抵抗が小さいほどイオン伝導性は良くなり、高い電流密度を得ることができる。このことから、イオン交換膜のイオン伝導性の改良方法として、イオン交換膜の膜材である炭化水素系イオン交換樹脂、又はナフィオン（商品名…米国デュポン社が開発したパーフルオロカーボンスルホン酸）等のフッ素化樹脂等の高分子固体電解質中のイオン交換基の濃度を増すことが

提案されている。あるいは、膜を機械加工することによりイオン交換膜のイオン伝導性を改良する試みもなされている。

(2) イオン交換膜、アノード、及びカソードの水分管理が適正であること。即ち、イオン交換膜が乾燥すると、そのイオン伝導性が著しく低下し、電池の内部抵抗が増大して電池性能が低下する。また、アノード、カソードの水分状態について見ると、イオン交換膜中をアノードからカソードに向かって $H^+$ イオンが水分子を同伴する為、アノード側の水分が欠乏して乾燥しやすく $H^+$ イオンの移動を低下させる。一方、カソード側では電極反応により生成される水が過剰になると、反応ガスの流入を妨げスムーズな電極反応を阻害する。この為、アノード側では加湿を行い、カソード側では除湿を行って水分を適正に維持することが必要である。即ち、イオン交換膜、アノード、及びカソードの水分管理を適正に行うことより、電池性能を向上させることができる。このことから水分管理対策の1つとして、イオン交換膜に縫糸状の繊維を挟んでサンドイッチ構造にすることにより、繊維を介してイオン交換膜を加湿する方法が提案されている。また別の対策として、アノード側の反応ガスを水蒸気で加湿することにより間接的にイオン交換膜を加湿する方法が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、高分子固体電解質のイオン交換基の濃度を増すと、炭化水素系イオン交換樹脂は高分子の特徴である柔らかさが失われ、イオン交換膜とアノード又はイオン交換膜とカソードの接合が困難となり、燃料電池の製作が困難になるという問題がある。また、ナフィオン等のフッ素化樹脂の場合は、膜が流動化してしまう為、多くのイオン交換基の導入が技術的に困難であるという問題がある。

【0005】また、イオン交換膜の膜厚を薄くすると膜自体の機械的強度が小さくなり、イオン交換膜が損傷しやすいという問題がある。従って、現在、用い得るイオン交換膜のイオン伝導性は満足すべきものではなく、イオン伝導性の良いイオン交換膜が要望されている。一方、水分管理対策において、縫糸状の繊維をサンドイッチした構造にする方法は、イオン交換膜への加湿はできるものの、繊維を挟んでサンドイッチにする分だけ膜厚が厚くなりイオン伝導性の低下を招く為、根本的な解決にはなりにくい。また、反応ガスを水蒸気で加湿する方法は、水蒸気分だけ反応ガスが希釈される為、反応ガスの分圧低下を招くと共に、電極触媒層中の反応ガスの拡散も阻害される為、電池性能が低下する要因になる。更には、変動する負荷に追従して加湿する水蒸気の量を変動させることが難しい為、水分を充分供給できずに膜が乾燥したり、逆に触媒層を濡らし過ぎたりして、電池性能を低下させるという問題がある。

【0006】本発明はこのような事情に鑑みてなされた

もので、イオン交換膜の比抵抗を小さくしてイオン伝導性を改良することができると共に、無加湿運転が可能な水分管理のできる高分子固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決する為の手段】本発明を概説すれば、本発明は高分子固体電解質型燃料電池の電池性能を改良する発明であって、カソード用集電体、カソード用触媒層、イオン交換膜、アノード用触媒層、及びアノード用集電体が積層された高分子固体電解質型燃料電池に於いて、  
前記イオン交換膜、カソード用触媒層、及びアノード用触媒層のうち少なくともその1つに微細粒子のシリカ及

表 1

高分子固体電解質の含水率及び比抵抗		
シリカ含有率 (%)	含水率 (%)	比抵抗 ( $\Omega \text{ cm}$ ) 80° C
0.00	2.5	10.5
0.01	20.0	10.0
0.10	28.0	7.4
1.00	31.0	5.5
3.00	—	5.4
10.00	34.0	6.0
20.00	—	6.8
30.00	—	7.5
50.00	—	9.8

(備考) 表1では微細粒子のシリカを用いたが繊維状のシリカファイバーでも同様の結果が得られた。

【0009】即ち、本発明の高分子固体電解質型燃料電池によれば、イオン交換膜には、微細粒子のシリカ及び／又は繊維状のシリカファイバーが含有されている。これにより、イオン交換膜自体の比抵抗を小さくすることができるので、イオン交換膜のイオン伝導性が改良され電池性能を向上させることができる。そして、前記シリカ及び／又はシリカファイバーの含有によりイオン交換膜自体のイオン伝導性が改良される理由は、膜を構成する高分子固体電解質のクラスター構造モデルにより説明することができる。即ち、高分子固体電解質のイオン伝導機構はイオン交換基同志が集まって4nm程度の空間を形成し、この空間同志が1nm程度の連通管で接続されている。そして、前記空間に水が存在することによりイオンの移動が起こるとされている。一方、微粒子すなわち高比表面積のシリカは高い吸湿性を示す。このことから、イオン交換膜にシリカ及び／又はシリカファイバーが含有されることにより、前記空間における水の存在率が高まり、イオン交換膜のイオン伝導性が改良されるものと考えられる。

【0010】また、シリカ及び／又はシリカファイバーが含有されることにより、イオン交換膜全体が保持できる保水量を大きくすることができるので、イオン交換膜の乾燥を防止することができる。更には、シリカファイバーが含有された場合には、イオン交換膜の機械的強度

び／又は繊維状のシリカファイバーが含有されていることを特徴とする。

【0008】本発明者らは表1に示すように、シリカ及び／又はシリカファイバーが含有された高分子固体電解質(ナフィオンを使用)は比抵抗が小さくなりイオン伝導性が改良されると共に含水率を高めることを見いだした。そして、これに基づいてイオン交換膜、カソード触媒層、及びアノード触媒層のうち、少なくともその1つに微細粒子のシリカ及び／又は繊維状のシリカファイバーが含有されていることにより、高分子固体電解質型燃料電池の電池性能を向上させたものである。

を大きくすることができる。これにより、イオン交換膜の膜厚を薄くしても膜の損傷が起きにくいので、膜厚を薄くすることによりイオン伝導性を改良することができる。

【0011】本発明において、含有される微細粒子のシリカは無定形の結晶構造を有し、平均一次粒度が0.1 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは0.01 $\mu\text{m}$ 以下が望ましい。また、シリカファイバーは太さが5 $\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。なぜなら、平均一次粒度が0.1 $\mu\text{m}$ 以上のシリカ及び太さが5 $\mu\text{m}$ 以上のシリカファイバーの場合は、イオン交換膜の比抵抗を低下させる効果が小さく実用的でない。また、含有量としては、高分子固体電解質の重量に対して0.01~50重量%であり、好ましくは0.1~20重量%であることが望ましい。なぜなら、前記表1に示すように、高分子固体電解質に含有されるシリカの含有率が0.01重量%以下又は50重量%以上では、比抵抗の改良効果が認められなくなる。また、シリカ及び／又はシリカファイバーをイオン交換膜に含有させる場合は、シリカ及び／又はシリカファイバー及びイオン交換樹脂を夫々メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の親水性の溶剤に懸濁又溶解させた状態で混合すると、イオン交換膜の比抵抗が小さくなるので望ましい。この理由としては、親水性の溶剤を用いることにより、含有されるシリカが高分子固体電解質のイオン交換基(親水性)で形成される前記クラスター構造に近接した状態で含有され易くなること

が推定される。

【0012】また、イオン交換膜の膜材である高分子固体電解質としては、種々の電気化学装置にイオン交換膜として用いられるパーフルオロカーボンスルホン酸、ポリサルフォン、パーフルオロカルボン酸、スチレンービニルベンゼンスルホン酸のカチオン交換樹脂、またスチレンーブタジエン系アニオン交換樹脂等を用いることができる。特に、パーフルオロカーボンスルホン酸（ナフィオン）は、耐薬品性、耐熱性に優れており好適である。

【0013】次に、カソード触媒層、アノード触媒層におけるシリカ及び／又はシリカファイバーの含有について説明する。本発明によれば、カソード触媒層にはシリカ及び／又はシリカファイバーが含有されている。これにより、カソード触媒層での電極反応で生成される水がガス気相に揮散するの防止することができるので、電池の作動の停止時又は低負荷時のようにカソードでの水の生成量が少ない時には、電池系内に一定の水分を保持することができる。また、高負荷時のようにカソードでの水の生成量が多い時（アノードやイオン交換膜の乾燥が発生し易い時）には、カソードの過剰水分がアノード側に逆拡散して、イオン交換膜及びアノードの水源としての役目を行うことができる。また、アノード触媒層にシリカ及び／又はシリカファイバーが含有されていることにより、アノードの乾燥を防止すると共に、カソード側からアノード側への水分の逆拡散を助長する役目を行うことができる。

【0014】また、カソード触媒層、アノード触媒層に含有されるシリカ及び／又はシリカファイバーは、イオン交換膜に含有されたものと同じである。また、触媒層において電極反応を円滑に進行させる為には、触媒粒子（又は炭素粒子表面に白金を還元法で析出させた触媒）／高分子固体電解質を1／9～5／5の重量比率になるようにすることが望ましい。ところで表1に示した如く高分子固体電解質の重量に対してシリカが0.01～50重量%の範囲で含有されることが触媒層の比抵抗及び含水率を改良できるので、触媒層に対して0.0006～31重量%に相当するシリカを含有させることが望ましい。また、高分子固体電解質はイオン交換膜に用いたのと同じものを用いることが好ましい。また、シリカを触媒層に含有させる場合は、イオン交換膜に記載したと同様に、触媒粒子（又は炭素粒子表面に白金を還元法で析出させた触媒）、高分子固体電解質、シリカ及び／又はシリカファイバーを夫々メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等の親水性の溶剤に懸濁又溶解させた状態で混合すると、触媒層の比抵抗が小さくなるので望ましい。

【0015】以上説明したように、本発明の高分子固体電解質型燃料電池では、イオン交換膜、カソード触媒層、アノード触媒層のうち、その1つにシリカ及び／又

はシリカファイバーが含有される場合にも、夫々の効果により電池性能を高めることができるが、少なくとも、イオン交換膜には含有されていることが望ましい。しかし、本発明の高分子固体電解質型燃料電池の大きな特徴は、イオン交換膜、カソード触媒層、アノード触媒層の全てにシリカ及び／又はシリカファイバーが含有されることにより電池性能を顕著に向上させることができると共に、無加湿で運転を行うことができることである。即ち、このシリカ含有により、カソード触媒層での電極反応により水が生成されると、カソード触媒層では生成水の反応ガス中への揮散を防止し、また、カソード触媒層の余剰水のイオン交換膜及びアノード触媒層側への逆拡散を助ける。これにより、本発明の高分子固体電解質燃料電池は、電池系内の水分がクローズドシステムで移動、逆拡散が行われるので、電池系外からの加湿を必要とせずに運転することができる。

【0016】尚、イオン交換膜、カソード用触媒層、アノード用触媒層に含有されるシリカ及び／又はシリカファイバーの各含有率は、電池系内の水分の移動、逆拡散のバランスから上記した含有率の範囲内で変えることが望ましい。例えば乾燥し易いアノード用触媒層側にシリカ及び／又はシリカファイバーを多く含有させ、水が生成されるカソード用触媒層にシリカ及び／又はシリカファイバーを少なめに含有させることができる。この場合、アノード触媒層とイオン交換膜の接合面の少なくとも一面に塗布したシリカ及び／又はシリカファイバーをホットプレス等の加熱圧着処理等により表面層に埋め込んだ構造にすることも可能である。同様に、アノード用触媒層とアノード集電体の接合面、イオン交換膜とカソード用触媒層の接合面、カソード用触媒層とカソード集電体の接合面においてもシリカ及び／又はシリカファイバーを埋め込んだ構造にすることが可能である。

【0017】以上の如く本発明の高分子固体電解質型燃料電池によれば、イオン交換膜自体のイオン伝導性を改良すると共に、高分子固体電解質燃料電池の無加湿運転を可能にすることができる。

#### 【0018】

【作用】本発明の高分子固体電解質型燃料電池を構成するイオン交換膜、カソード触媒層、アノード触媒層に夫々シリカ及び／又はシリカファイバーが含有されているので、電池のイオン伝導性が改良され、電池性能を向上させることができる。また、含水率が高くなることにより、カソード用触媒層で生成された水分はアノード用触媒層側に拡散され、イオン交換膜及びアノード用触媒層に水分を供給する。これにより、電池内の水分がクローズドシステムで移動、拡散するので、無加湿運転を行うことができる。

#### 【0019】

【実施例1】次に、本発明に係わる高分子固体電解質型燃料電池の好ましい実施例を記載するが、本実施例は本

発明を限定するものではない。本発明の高分子固体電解質型燃料電池に用いたイオン交換膜は次の製法によって作った。

【0020】 先ず、ナフィオンの5重量%イソプロパノール溶液（アルドリッチ社製）と、前記ナフィオン重量に対して5重量%相当のシリカ（商品名…アエロジル380、日本アエロジル社製、平均一次粒度0.007 $\mu$ m）のイソプロピルアルコール分散液（濃度…5g/l）とを混合して超音波ホモジナイザーで良く攪拌した。次に、この溶液を膜成型容器に流し込み、60°Cで減圧乾燥してイソプロパノールを除去して成膜し、シリカ含有率5重量%及び膜厚0.1mmのイオン交換膜を作成した。尚、押出し成型又はスクリーン印刷による成膜も可能である。

【0021】 また、本発明の高分子固体電解質型燃料電池に用いたカソード触媒層、アノード触媒層は次の製法で作った。先ず、炭素粒子の表面に白金を還元法で析出させた触媒と、ナフィオンと、シリカとが1:1:0.05の重量比率になる各エタノール溶液を混合して超音波ホモジナイザーで良く攪拌した。次に、この液を60°Cで減圧乾燥してエタノールを除去した後、乾燥物を破碎し、濾過転写法で集電極のカーボンペーパーに転写し、130°C、5kg/cm<sup>2</sup>で3秒間ホットプレスして薄板状に成形した。使用したシリカは前記イオン交換膜で使したものと同じである。この時の触媒層のシリカ含有率は、触媒層の重量に対して2.4重量%であり、カソード触媒層、アノード触媒層ともに同じ含有率とした。

【0022】 そして、上記の如く作成した2枚の触媒電極間に上記の如く作成したイオン交換膜を挟み、図1及び図2に示す高分子固体電解質燃料電池を組み立てた。図1及び図2において、1はイオン交換膜、2はカソード触媒層、3はアノード触媒層、4は酸素の供給通路5を有するカソード集電体、6は水素の供給通路7を有するアノード集電体、8はシール材を示している。

【0023】 また、比較例として、シリカを含有しない以外は、上記と同様にイオン交換膜、カソード触媒層、及びアノード触媒層を作製して、図2と同様に高分子固体電解質燃料電池を組み立てた。そして、本発明の高分子固体電解質燃料電池と従来の高分子固体電解質燃料電池との電池性能の評価方法として、以下に示す比較テストを実施した。

(1) 本発明の高分子固体電解質型燃料電池は無加湿で運転して比抵抗を測定した。一方、比較例として作成した高分子固体電解質型燃料電池は、水素ガスに加湿した場合及び無加湿の場合について比抵抗を測定した。電池の作動条件は以下の通りであり、比較結果を図3に示す。

【0024】

反応ガス…水素（アノード側）、酸素（カソード側）

セル運転温度…80°C

加湿温度…80°C（加湿した場合）

セル運転圧力…大気圧

図3の結果から明らかなように、本発明の高分子固体電解質型燃料電池は無加湿にも係わらず、その比抵抗は比較例の高分子固体電解質型燃料電池の加湿した時の比抵抗より小さくイオン伝導性が良いことを示した。また、比較例の高分子固体電解質型燃料電池の無加湿した時の比抵抗は、明らかに高い値を示した。

【0025】 このことから、本発明の高分子固体電解質型燃料電池は無加湿でも、比較例の高分子固体電解質型燃料電池の加湿した時と比べ同等以上の電池性能を有することが分かった。

(2) また、前記両者の高分子固体電解質型燃料電池ともに無加湿の条件の下に、電流密度350mA/cm<sup>2</sup>で運転した場合の電池寿命を比較した結果を図4示す。

【0026】 図4の結果から明らかなように、本発明の高分子固体電解質燃料電池は、比較例の高分子固体電解質燃料電池と比べ明らかに電池性能が高いことが分かる。また、本発明の高分子固体電解質燃料電池は、無加湿運転にも係わらず500時間後でも安定した電池性能を維持していた。以上の結果から、本発明の高分子固体電解質燃料電池は無加湿運転が可能であることを確認することができた。

【0027】

【実施例2】 前記ナフィオンの重量に対して太さ3 $\mu$ mのシリカ短繊維を5重量%含有させたイオン交換膜を実施例1と同様の成膜方法で成膜し、高分子固体電解質型燃料電池を作った。尚、イオン交換膜以外は実施例1の高分子固体電解質型燃料電池と同じ構成とした。そして、この高分子固体電解質型燃料電池について、無加湿運転又は加湿運転での比抵抗を測定した。その結果、無加湿運転での比抵抗は7 $\Omega$ cmとなり、シリカ繊維を含有させた場合も実施例1と同様の結果を得た。また、加湿運転での比抵抗は5.5 $\Omega$ cmとなり、更に小さな比抵抗を得ることができた。

【0028】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明に係る高分子固体電解質燃料電池によれば、イオン交換膜、カソード用触媒層、及びアノード用触媒層のうち少なくともその1つに微細粒子のシリカ及び／又は繊維状のシリカファイバーが含有されていることにより、良好な水分管理ができるので、電池内抵抗を小さくでき、電池の高性能化が図れる。

【0029】 イオン交換膜、カソード用触媒層、及びアノード用触媒層の全てに微細粒子のシリカ及び／又は繊維状のシリカファイバーが含有されることにより、無加湿で運転を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る高分子固体電解質型燃料電池の構

成を示す斜視図

【図2】シール構造を持つ単セルに組立てた本発明に係る高分子固体電解質型燃料電池の断面図

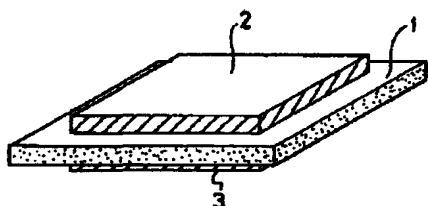
【図3】本発明の実施例における本発明の高分子固体電解質型燃料電池と比較例の高分子固体電解質型燃料電池との比抵抗を比較したグラフ

【図4】本発明の実施例における本発明の高分子固体電解質型燃料電池と比較例の高分子固体電解質型燃料電池の電池寿命を比較したグラフ

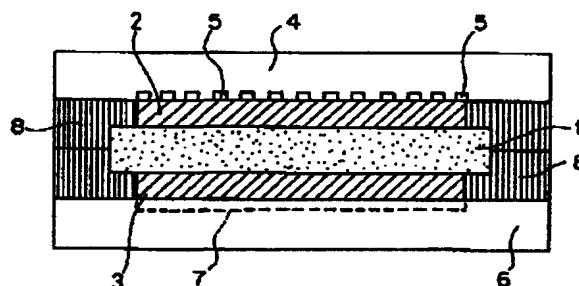
【符号の説明】

- 1…イオン交換膜
- 2…カソード触媒層
- 3…アノード触媒層
- 4…カソード集電体
- 5…酸素供給通路
- 6…アノード集電体
- 7…水素供給通路
- 8…シール材

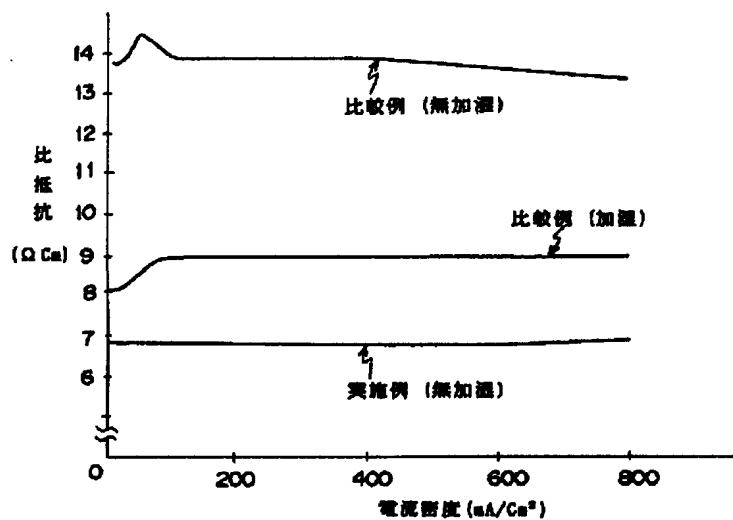
【図1】



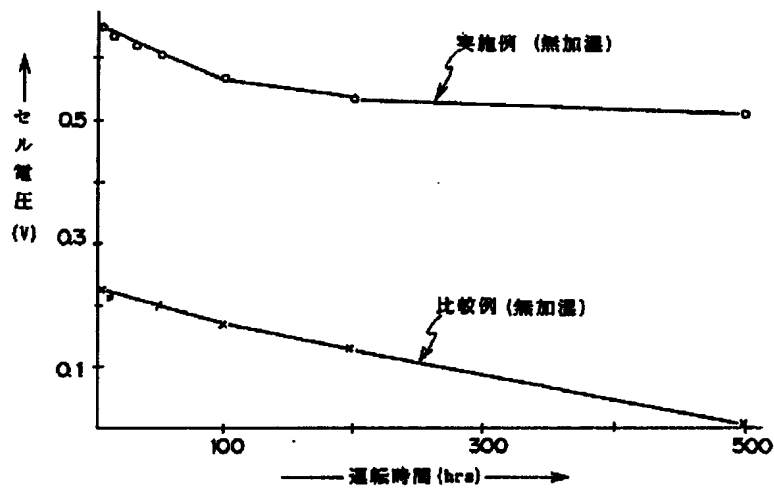
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(71)出願人 000218166  
渡辺 政廣  
山梨県甲府市和田町2421番地の8

(72)発明者 ポール・ストンハルト  
アメリカ合衆国 06443 コネチカット州  
マジソン コテッジ・ロード 17、ピ  
ー・オー・ボックス 1220  
(72)発明者 渡辺 政廣  
山梨県甲府市和田町2412番地8